

JP-A-5-287238

published on November 2, 1993

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287238

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/04	PHM	8620-4 J		
	PHX	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-118177

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(71)出願人 000110321

トヨタ車体株式会社

愛知県刈谷市一里山町金山100番地

(71)出願人 592084071

大橋化学工業株式会社

大阪府茨木市畑田町6番21号

(72)発明者 戸軽 一彦

愛知県刈谷市一里山町金山100番地 トヨタ車体株式会社内

(72)発明者 有元 宏之

岡山県勝田郡勝央町太平台40番 大橋化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡田 英彦 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 復元性塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 復元性塗膜の特性を向上させる。

【構成】 平均分子量1000-20000の水酸基を有するポリウレタン樹脂と、粒子径20-200 μ mのポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末とを主体として塗料組成物が構成される。そして、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末の添加率は水酸基を有するポリウレタン樹脂 100重量部に対して50-200重量部とされる。また、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末における両成分の割合は、高分子量エラストマー 100重量部に対してポリウレタン樹脂5-30重量部とされる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基を有するポリウレタン樹脂と、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末とを含有する復元性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は復元性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】復元性塗料としては、従来より発泡性塗料が使用されている。このような発泡性塗料としては、1)塗料中に炭酸ガス、プロパン等の揮発性発泡剤を含有させ、加熱により気化発泡させるようにした発泡性塗料、2)塗料中に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド等の分解性発泡剤を含有させ、加熱により発泡剤を分解して発泡させるようにした発泡性塗料が代表的な例として挙げられる。しかしながら、前者においては、塗装作業中にも発泡剤が気化するため均一な発泡塗膜が得られないという欠点があり、後者においては、分解ガスの発生量が少ないため緻密な発泡塗膜が得られ難いという欠点がある。さらに、いずれの発泡性塗料においても、得られた発泡塗膜を圧縮して圧力を除いたときの復元性が十分でなく、耐引き裂き性等の塗膜強度も十分でないという欠点がある。

【0003】上記欠点を解消し得る発泡性塗料組成物として、特公昭63-54313号公報に開示されているような組成物が提案されている。この塗料組成物は、

A) 合成樹脂バインダーと、

B) 発泡ポリウレタン樹脂粉末と、

C) 熱分解性発泡剤と、

を含有する。ここに、合成樹脂バインダーとしては、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の公知の樹脂が使用可能である。また、発泡ポリウレタン樹脂粉末としては、粒子径10-300 μm (好ましくは80-200 μm)の粉末が使用可能であり、熱分解性発泡剤としては、所望の塗膜硬化速度に応じて任意の発泡剤を使用することができる。そして、この発泡性塗料組成物によれば、硬化後において200 μm -3mmという膜厚の厚い発泡塗膜を形成することができる。なお、上記組成物に含有される発泡ポリウレタン樹脂粉末は、例えば、特公昭50-8116号公報に開示されている方法を一部変更した方法によって得られるもの、すなわち、熱分解性発泡剤を含むポリオール難溶性の液体媒体を使用して特公昭50-8116号公報に開示されている方法を実施することによって得られるものが使用できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この発泡性塗料組成物においては、形成される発泡塗膜にピンホールが形成され易い。これは、熱分解性発泡剤の分解

によって生じたガスの抜け跡として形成されるものであり、特に塗膜の膜厚が1mm未満の場合に発生しやすい。また、この塗料組成物においては、発泡ポリウレタン樹脂粉末が多量(合成バインダー100重量部に対して20-70重量部)に使用されるため、十分な塗膜強度が得られない。また、この塗料組成物においては、塗料硬化時の昇温速度や被塗装物の肉厚差により塗料組成物の膨張率に差が生じるため、形成される発泡塗膜の膜厚が不均一となり、塗膜表面の平滑性が低下する。さらに、この塗料組成物を使用した場合、発泡塗膜の膜厚が1mm以上になるように塗布しないと十分な復元性が得られない。このことは、塗装コストの上昇を招くだけでなく、塗装作業の作業性をも低下させる原因となる。本願発明は、上記従来の発泡性塗料組成物における欠点を解消することを目的となされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明の復元性塗料組成物は、水酸基を有するポリウレタン樹脂と、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末とを含有している。水酸基を有するポリウレタン樹脂としては、平均分子量1000-20000のものが使用される。ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末は、その粒子径が20-200 μm に調整され、水酸基を有するポリウレタン樹脂100重量部に対して50-200重量部の割合で添加される。また、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末における両成分の割合は、高分子量エラストマー100重量部に対してポリウレタン樹脂5-30重量部である。

【0006】

【作用】上記復元性塗料組成物を用いて調製される塗料は無発泡性であり、水酸基を有するポリウレタン樹脂と、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末との相互作用により、形成される塗膜に復元弾性力が付与される。

【0007】

【実施例】次に、この発明の実施例について説明する。この発明の復元性塗料組成物の組成は次の通りである。

(A) 水酸基を有するポリウレタン樹脂

(B) ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末

以下、これら各組成成分について詳細に説明する。

【0008】まず、(A)の水酸基を有するポリウレタン樹脂はポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物として得られる。ここに、ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。これらポリオールの中ポリエステルポリオールは、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、メタゴン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸の中の1種又は複数種と、エチレングリコー

ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール、シクロヘキサジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、N-アルキルジエタノールアミン、これらの多量体（2量体、8量体等）等の多価アルコールの中の1種又は複数種との反応生成物として得られる。ポリエーテルポリオールは、上記多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加重合させることによって得られる生成物である。また、ポリカーボネートポリオールは、上記多価アルコールとエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等のカーボネート基を有する化合物との反応生成物として得られる。一方、ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、ダイマー酸ジイソシアネート等の有機ジイソシアネート、及びこれらの化合物と多価アルコールとの反応生成物が挙げられる。

【0009】ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて（A）の水酸基を有するポリウレタン樹脂を生成させる方法としては、公知の種々の方法を使用することが可能であり、使用される上記反応体の種類、所望の重合度等を考慮して適宜選択される。ポリオールとポリイソシアネートとを反応させるに際して、ポリオールとしては、上記ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールの中の1種又は2種以上を使用することが可能である。この反応においては、生成されるポリウレタン樹脂の重合度を高めるために鎖延長剤を使用することが可能である。この鎖延長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン、シクロヘキサジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子量ジアミンが挙げられる。また、アミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン、エチルアミン、ブチルアミン等のモノアミン、又はエチレングリコール等の上記低分子量のジオールをこれら低分子量ジアミンと併用することも可能である。さらに、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させる際に使用される触媒としては、通常のウレタン化反応の触媒が使用可能であり、例として、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、鉄アセチルアセトナート、トリエチルアミン等が挙げられる。なお、上記ポリオールとポリイソシアネートとの反応においては、分子量1000-20000、樹脂固形分換算での水酸基価20-150のポリウレタン樹脂が生成されるように、その反応条件が

設定される。

【0010】次に、（B）のポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末の調製に使用されるポリウレタン樹脂粉末は、ポリエステル又はポリエーテルを分散助剤を含む非溶解性の液体媒体中に分散させた状態でイソシアナートと反応させることによって生成される。ここで使用される分散助剤はイソシアナートと反応可能であるとともに液体媒体に可溶な油脂変性アルキド樹脂である。なお、このポリウレタン樹脂粉末の生成方法は特公昭50-8116号公報に開示されている。一方、高分子量エラストマーとしては、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム等の分子量10万-30万の架橋ゴムを加硫して得られるゴムが挙げられる。これらのゴムのヤング率は $1 \times 10^6 - 1 \times 10^7$ dyn/cm² である。また、この高分子量エラストマーとしては、ポリスチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー等の熱可塑性のエラストマーも使用できる。これらエラストマーの伸度は200-100%である。使用する高分子量エラストマーは1種類でも2種類以上でもよいが、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム等の架橋ゴムを使用することが望ましい。このような架橋ゴムを使用した場合には、特に良好な復元性を有する塗膜が得られる。なお、高分子量エラストマーには、必要に応じて、各種着色顔料や体質顔料を混練させてもよい。

【0011】ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末は液体窒素等を使用して凍結粉碎する冷凍粉碎法によって生成される。このようにして得られた微粉末は、メカノケミカル効果によって高分子量エラストマーの粒子表面にポリウレタン樹脂の微粒子が付着した状態の不定形粒子であり、割れ目、浅い凹部、空洞等を有する。ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末を得るに当たり、両者は高分子量エラストマー100重量部に対してポリウレタン樹脂5-30重量部の割合で混合される。混合摩砕微粉末の粒子径は20-200 μ m（好ましくは50-150 μ m）に調整される。この粒子径は塗膜の性状に与える影響が大きく、粒子径が200 μ mを超えると塗膜の平滑性が低下し、粒子径が20 μ mを下回ると塗膜の復元性が低下する。

【0012】上記のようにしてそれぞれ調製された（A）の水酸基を有するポリウレタン樹脂と（B）のポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末とは、（A）の固形分100重量部に対して（B）50-200重量部（好ましくは70-130重量部）の割合で混合され、復元性塗料組成物とされる。この混合比率も塗膜の性状に与える影響が大きく、（B）の割合が200重量部を超えると塗膜の平滑性が低下し、その割合が50重量部を下回ると塗膜の復元性が低下する。なお、この塗料組

成物には、必要に応じて、体質顔料、着色顔料、レベリング剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

【0013】上記のようにして調製された還元性塗料組成物は溶剤に溶解され、還元性塗料とされる。使用可能な溶剤としては、脂肪族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤等の通常の塗料用の有機溶剤が挙げられる。このようにして調製された還元性塗料には、その使用に先立って、硬化剤としてポリイソシアネート化合物が添加される。このポリイソシアネート化合物としては、上記ポリイソシアネートとトリメチロールプロパン等のポリオールとの反応生成物として得られる付加物（例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物）、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。上記ポリイソシアネート化合物を添加することにより、被塗装物に対する塗膜の密着性が向上するとともに、塗膜の還元性及び強度が向上する。

【0014】このようにして調製された還元性塗料は所定の塗装方法によって被塗装物に対して塗布される。塗装方法としては通常使用されている方法を選択できるが、望ましい方法は、エアースプレー方式、エアレススプレー方式、フローコーター方式等である。被塗装物に塗布された還元性塗料は常温〜100℃の温度で硬化され、被塗装物面に還元性塗膜が形成される。なお、この還元性塗料は木材、セラミック、金属、プラスチック等種々の材質の被塗装物に適用可能である。

【0015】以下、この発明の還元性塗料組成物に関する実験例について説明する。

実験例1

温度計、攪拌機、滴下漏斗及び乾燥管付冷却器を取り付けた四つ口フラスコ内に1,4-ブタンジオール 270g、トリメチロールプロパン 268g、エチレングリコールを開始剤として得られた平均分子量 500のポリカプロラクトングリコール 500g、及びメチルエチルケトン1038gを投入し、これを攪拌しながら70℃に加熱して溶解した。こうして得られた溶液中に2,6-トリレンジイソシアネート 871gとメチルイソブチルケトン 871gとの混合物を滴下漏斗を用いて徐々に投入した。この混合物の投入が完了した後、容器内の温度を70℃に保持した状態で5時間

にわたって反応を進行させ、反応生成物としてポリウレタン樹脂(1)を含有する反応混合物を得た。この反応混合物はポリウレタン樹脂(1)を固形分として含有し、その含有率は50重量%であった。また、得られたポリウレタン樹脂(1)は分子量1909であり、固形分換算での水酸基価は118であった。一方、クロロブレンゴム粉末100重量部に対してポリウレタン樹脂粉末21重量部の割合で混合した混合粉末を混合摩砕（冷凍粉碎）することによって、粒子径40-100μmのクロロブレンゴム／ポリウレタン樹脂微粉末を調製した。このクロロブレンゴム／

【0016】実験例2

温度計、攪拌機、滴下漏斗及び乾燥管付冷却器を取り付けた四つ口フラスコ内にイソホロンジイソシアネート 600g及びトルエン 600gを投入し、これを攪拌しながら70℃に加熱して溶解した。この中に、1,4-ブタンジオール1000gとアジピン酸との反応によって得られた平均分子量1000のポリエステルポリオール1000gとメチルイソブチルケトン1000gとの混合物を滴下投入した。この混合物の投入が完了した後、容器内の温度を90℃に保持した状態で4時間にわたって反応を進行させた。次いで、容器内の温度を40℃まで冷却し、これにアミノエチルアミノエタノール94g、イソホロンジアミン 119g、モノエタノールアミン12g、シクロヘキサノン1000g及びジアセトンアルコール 789gの混合物を添加し、温度を40℃に保って1時間にわたって反応を進行させ、反応生成物としてポリウレタン樹脂(2)を含有する反応混合物を得た。この反応混合物はポリウレタン樹脂(2)を固形分として含有し、その含有率は35重量%であった。また、得られたポリウレタン樹脂(2)は分子量17254であり、固形分換算での水酸基価は35であった。一方、ウレタンゴム粉末100重量部に対してポリウレタン樹脂粉末8重量部の割合で混合した混合粉末を混合摩砕（冷凍粉碎）することによって、粒子径70-120μmのウレタンゴム／ポリウレタン樹脂微粉末を調製した。このウレタンゴム／ポリウレタン樹脂微粉末 245gと先に得たポリウレタン樹脂(2) 1000gとを混合し、還元性塗料組成物を得た。次に、還元性塗料組成物をウレタン塗料用のトリレンジイソシアネート（「コロネートL」、日本ポリウレタン工業株式会社製）93gと混合した後、アセトンで希釈して還元性塗料を調製した。そして、この還元性塗料を軟鋼板に噴霧塗布し、120℃に加熱して30分間にわたって硬化処理することによって還元性塗膜を形成した。こうして得られた還元性塗膜は優れた還元性を有し、ピンホールが無く、軟鋼板面に対する密着性も十分であり、その表面は良好な平滑性を有するとともになめし皮様の触感を与えるものであった。なお、この塗膜の膜厚

は約 1mmであった。

【0017】次に、対照のために実施した比較実験例について説明する。

比較実験例1

温度計、攪拌機、滴下漏斗及び乾燥管付冷却器を取り付けた四つ口フラスコ内に1,4-ブタンジオール 101g、エチレングリコールを開始剤として得られた平均分子量2000のポリカプロラクトングリコール1000g及びメチルイソブチルケトン1652gを投入し、これを攪拌しながら80℃に加熱して溶解した。この中に、2,6-トリレンジイソシアネート 261gとメチルイソブチルケトン 392gとの混合物を滴下投入した。この混合物の投入が完了した後、容器内の温度を90℃に保持した状態で8時間にわたって反応を進行させ、反応生成物としてポリウレタン樹脂(3)を含有する反応混合物を得た。この反応混合物はポリウレタン樹脂(3)を固形分として含有し、その含有率は40重量%であった。また、得られたポリウレタン樹脂(3)は分子量 10901であり、固形分換算での水酸基価は10であった。このポリウレタン樹脂(3)を使用して、実験例1と同様にして、塗料を調製し、この塗料をABS樹脂板上に塗布した後硬化して塗膜を形成した。こうして得られた塗膜は還元性及び塗膜強度の点で不十分であった。

【0018】比較実験例2

温度計、攪拌機、滴下漏斗及び乾燥管付冷却器を取り付けた四つ口フラスコ内にイソホロンジイソシアネート 689g及びトルエン 689gを投入し、これを攪拌しながら90℃に加熱して溶解した。この中に、1,4-ブタンジオールとアジピン酸とから得られた平均分子量1000のポリエステルポリオール1000gとメチルイソブチルケトン1000gとの混合物を滴下投入した。この混合物の投入が完了した後、容器内の温度を90℃に保持した状態で4時間にわたって反応を進行させた。次いで、容器内の温度を40℃まで冷却し、これにアミノエチルアミノエタノール 109g、イソホロンジアミン 170g、モノエタノールアミン

＊ン 6g、シクロヘキサノン1500g及びジアセトンアルコール1417gの混合物を添加し、温度を40℃に保って1時間にわたって反応を進行させ、反応生成物としてポリウレタン樹脂(4)を含有する反応混合物を得た。この反応混合物はポリウレタン樹脂(4)を固形分として含有し、その含有率は30重量%であった。また、得られたポリウレタン樹脂(4)は分子量 39499であり、固形分換算での水酸基価は33であった。このポリウレタン樹脂(4)を使用して、実験例2と同様にして、塗料を調製し、この塗料を軟鋼板上に塗布した後硬化して塗膜を形成した。こうして得られた塗膜も還元性及び塗膜強度の点で不十分であった。

【0019】比較実験例3

特公昭63-54313号公報の記載に基づき、分散剤を含むポリオール難溶性の液体媒体中にポリオールと熱分解性発泡剤とを分散させた状態でイソシアナートを加え、このイソシアナートとポリオールとを反応させることによって、粒子径30-200μmのポリウレタン樹脂粉末調製した。このポリウレタン樹脂粉末550gと実験例1で調製したポリウレタン樹脂(1) 1000gとを混合して塗料組成物を得た。次に、この塗料組成物に対して熱分解性発泡剤としての炭酸アンモニウム25g、硬化剤としてのヘキサメチレンジイソシアネート(「コロネートHL」、日本ポリウレタン工業株式会社製) 443g及び硬化触媒ジブチルチンラウレート 1.6gを添加混合して塗料を調製し、実験例2と同様にして、この塗料をABS樹脂板上に塗布した後硬化して塗膜を形成した。こうして得られた塗膜は平滑性及び塗膜強度の点で不十分であった。また、ピンホールも確認された。

【0020】上記実験例1、2及び比較実験例1、2、3において形成された各塗膜について、還元性、耐熱還元性、ピンホール数、表面粗度、硬度及び耐摩耗性を測定した。測定結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

	実験例		比較実験例		
	1	2	1	2	3
還元性 ¹ (秒)	0-1	0-1	13-20	8-12	0-1
耐熱還元性 ² (秒)	0-1	0-1	60-90	40-60	>180
ピンホール数 ³ (個)	0	0	0	0	15-20
表面粗度 ⁴ (μm)	3	5	8	12	20
硬度 ⁵	H	F	B	HB	4B
耐摩耗性 ⁶	2.1	5.8	18.3	10.6	31.5

1.常温下、荷重 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ で60秒間圧縮した後荷重を取り除いた場合における元の状態まで復元するのに要する時間

2. 80°C 、荷重 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ で72時間圧縮した後常温まで冷却して1時間放置し、その後荷重を取り除いた場合に、元の状態まで復元するのに要する時間

3.塗膜表面における 1cm^2 当たりのピンホール数

4. R_{max} (平滑性)、サーフテスト201(株)ミットヨ製)で測定

5.荷重 500g、45度、三菱鉛筆ユニを使用して測定

6.テーパー摩耗、摩耗輪CS-15 による 1kg 荷重 \times 100回転の摩耗量

【0022】この結果から明らかなように、実験例1、2において得られた塗膜は全ての測定項目において比較実験例1、2、3において得られた塗膜よりも優れた特性を示していることがわかる。上記の実施例においては、具体的な物質名等を挙げて説明したが、これらの物質名等は発明の内容をわかりやすくするための例であって、発明の範囲を制限するものではない。

【0023】

*【発明の効果】本願発明の復元性塗料組成物は、水酸基を有するポリウレタン樹脂と、ポリウレタン樹脂及び高分子量エラストマーの混合摩砕微粉末とを含有させたもので、このような組成にしたことにより、次のような効果が発揮される。

1) なめし皮様の触感を与える復元性に富む塗膜が得られる。

2) 1mm 以下の膜厚でもピンホールのない平滑性に優れた塗膜が得られる。このため、塗膜の膜厚を薄くすることが可能となり、塗装コストを低減することができる。

3) 強度が高く、耐摩耗性の高い塗膜が得られる。

4) 常温硬化でも加熱硬化と同等の特性を有する塗膜が得られる。このため、被塗装物が耐熱性の低い素材で形成されている場合にも適用できる。

5) 無発泡性の塗料であるため、硬化時の昇温速度等に関係なく均一な膜厚の塗膜が得られる。

6) $200\mu\text{m}-2\text{mm}$ の厚い塗膜が容易に得られる。

7) 装飾効果を高めるための艶消塗装、メタリック塗装、潤滑性塗装等を容易に施すことのできる塗膜が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 餅原 正巳
岡山県勝田郡勝央町太平台40番 大橋化学
工業株式会社内

(72)発明者 安田 一美
岡山県勝田郡勝央町太平台40番 大橋化学
工業株式会社内